

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85115559.8

51 Int. Cl. 4: **C 08 K 9/10**
C 08 L 27/18, C 08 J 3/20

22 Anmeldetag: 06.12.85

30 Priorität: 03.01.85 DE 3500061

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.07.86 Patentblatt 86/29

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE FR GB IT NL

71 Anmelder: **Norton Pampus GmbH**
Am Nordkanal 37-43
D-4156 Willich 3(DE)

72 Erfinder: **Wölki, Peter**
Am Kanert 39
D-4050 Mönchengladbach 4(DE)

74 Vertreter: **Patentanwaltsbüro Cohausz & Florack**
Postfach 14 01 47
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes aus Polytetrafluoräthylen und aus in diesem eingelagerten Füllstoffpartikeln. Es lassen sich zwar die mechanischen Eigenschaften der meisten Kunststoffe durch das Einlagern von Füllstoffpartikeln verbessern. Versuche, in PTFE Füllstoffpartikel einzulagern, haben jedoch überraschenderweise eine Reduzierung wesentlicher mechanischer Eigenschaften (Zugfestigkeit, Reißdehnung) durch diese Einlagerung erkennen lassen. Dieser Nachteil wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren vermieden, gemäß dem die Füllstoffpartikel vor der Einlagerung in Polytetrafluoräthylen mit einem als Haftvermittler dienenden, in der Schmelze relativ niedrig viskosen und/oder polaren Fluorkunststoff aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA), Tetrafluoräthylen-Perfluorpropylen-Copolymer (FEP) oder Mischungen davon beschichtet werden. Auf diese Weise läßt sich eine wesentliche Verbesserung der betreffenden Eigenschaften erzielen, die zumindest hinsichtlich einiger Eigenschaften 200 % überschreiten kann.

PATENTANWALTE

Dipl.-Ing. W. COHAUSZ · Dipl.-Ing. R. KNAUF · Dipl.-Ing. H. B. COHAUSZ · Dipl.-Ing. D. H. WERNER

- 1 -

1 Norton Pampus GmbH 04.12.1985
Am Nordkanal 37-43 WE/KA 7138A104
4156 Willich 3

5

Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines
10 Werkstoffes aus Polytetrafluoräthylen und aus in diesem
eingelagerten Füllstoffpartikeln, die vor der Einlagerung
mit einem als Haftvermittler dienenden, in der Schmelze
relativ niedrig viskosen und/oder polaren Fluorkunststoff
beschichtet werden.

15

Es ist bekannt, daß sich die mechanischen Eigenschaften
der meisten Kunststoffe durch das Einlagern von geeigneten
Füllstoffpartikeln verbessern lassen.

20 Man hat auch bereits versucht, in nichtschmelzbares Poly-
tetrafluoräthylen (PTFE), Füllstoffpartikel einzulagern.
Überraschenderweise hat sich hierbei ergeben, daß wesent-
liche mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise die
Zugfestigkeit und die Reißdehnung, durch das Einlagern der
25 Füllstoffe reduziert werden. In welcher Weise sich die
Eigenschaften des PTFE durch die Zugabe von Füllstoffen
verändern, ist der Tendenz nach der folgenden Tabelle zu
entnehmen:

30

1	Eigenschaften	PTFE m. Glas	PTFE m. Kohle	PTFE m. Grafit	PTFE m. Bronze
	Dichte	x	-	-	x
5	Druckfestigkeit	x	x	x	x
	Druck-E-Modul	x	x	x	x
	Abriebfestigkeit	x	x	x	x
	Reibungskoeffizient	x	x	x	x
	Temperatureinsatzbereich	0	0	0	0
10	Elektr. Durchschlag- festigkeit	-	-	-	-
	Porosität	x	x	x	x
	Reißfestigkeit	-	-	-	-
	Reißdehnung	-	-	-	-
15	Streckspannung	-	-	-	-
	Dehnung b.d. Streckgrenze	-	-	-	-
	Zug-E-Modul	-	-	-	-
	Biegefestigkeit	-	-	-	-
	Biege-E-Modul	-	-	-	-

20

(Zeichenerklärung: x = erhöht; - = reduziert;
0 = unverändert)

25 Das bekannt niedrige Niveau der mechanischen Festigkeits-
eigenschaften von PTFE-Compounds begrenzt die Anwendungs-
möglichkeiten dieses - hinsichtlich seiner Chemikalienbe-
ständigkeit, seiner hervorragenden elektrischen und dielek-
trischen Eigenschaften, seiner Antiadhäsivität, seiner Tem-
peraturbeständigkeit und seiner ungewöhnlichen Gleiteigen-
30 schaften - technisch besonders interessanten synthetischen
Werkstoffes oder erfordert im Einzelfall besonders aufwen-
dige konstruktive Gegenmaßnahmen.

35 Es war deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Her-
stellung eines Werkstoffes aus PTFE und Füllstoffpartikeln
in einer solchen Weise zu vollziehen, daß durch die Zugabe

1 der Füllstoffpartikel keine wesentliche Verschlechterung
eines Teils der mechanischen Eigenschaften bewirkt wird und
die chemischen, elektrischen, antiadhäsiven, thermischen und
die Gleiteigenschaften des PTFE weitgehend erhalten blei-
5 ben.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß ein zur Her-
stellung eines derartigen Werkstoffes geeignetes Verfahren
vorgeschlagen, nach dem als Haftvermittler Perfluoralkoxy-
10 Copolymer (PFA), Tetrafluoräthylen-Perfluorpropylen-
Copolymer (FEP) oder ein Gemisch aus diesen Substanzen
verwendet wird.

Dabei ist ein Kennzeichen des in der Schmelze relativ nied-
15 rig viskosen PTFE, daß es aufgrund seines molekularen Auf-
baues (verzweigte Ketten, eingelagerte Fremdatome) eine ge-
wisse Polarität aufweisen, welche die Benetzungseigenschaf-
ten bzw. den Haftverbund begünstigen.

20 Das Polytetrafluoräthylen (Schmelzviskosität ca.
 10^{10} Pa.s) bleibt auch dann noch gelförmig, wenn es der
Erweichungstemperatur ausgesetzt ist bzw. wenn diese über-
schritten wird. Die Benetzungsfähigkeit eines derartigen
Kunststoffes ist verhältnismäßig gering. Die Erfindung geht
25 jetzt von der Erkenntnis aus, daß die Verschlechterung
einiger mechanischer Eigenschaften durch Zugabe von Füll-
stoffpartikeln auf die geringe Benetzungsfähigkeit des PTFE
zurückzuführen sein kann. Diese Erkenntnis hat sich be-
stätigt, denn durch die Anwendung des erfindungsgemäßen
30 Verfahrens wird erreicht, daß in keinem Fall eine Ver-
schlechterung mechanischer Eigenschaften auftritt, wenn
Füllstoffpartikel zur Erhöhung der Druckbelastbarkeit hin-
zugegeben werden.

35

1 Der Haftvermittler ist ein schmelzbarer Kunststoff, der
zumindest in der Schmelze eine relativ niedrige Viskosität
hat, die beispielsweise $1,5 \cdot 10^2$ bis $5 \cdot 10^4$ Pa.s beträgt
bzw. maximal etwa $5 \cdot 10^9$ Pa.s beträgt. Als Haftvermittler
5 werden demgemäß vorgesehen:

Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA)
Tetrafluoräthylen-Perfluorpropylen-Copolymer (FEP)
oder Mischungen davon.

10

Vorteilhaft ist es erfindungsgemäß ferner, wenn der Haft-
vermittler in Form einer Dispersion oder eines Lackes vor-
liegt, in dem die Füllstoffpartikel getränkt werden.

15

Die getränkten Füllstoffpartikel können anschließend ge-
trocknet und in Pulverform dem ebenfalls in Pulverform vor-
liegenden PTFE beigegeben werden. Bei der späteren Verarbei-
tung dieses Gemisches unter Einwirkung einer entsprechend
hohen Temperatur, die die Erweichungstemperatur des PTFE
20 erreichen oder überschreiten sollte, erfolgt dann die feste
Einlagerung der mit dem Haftvermittler versehenen Füllstoff-
partikel in das PTFE.

25

Zur Verbesserung der Haftfähigkeit wird weiterhin erfin-
dungsgemäß vorgeschlagen, daß die Füllstoffpartikel vor
dem Beschichten einer thermischen Vorbehandlung unterzogen
werden. Werden Glasfasern als Füllstoffpartikel verwendet,
so ist es zweckmäßig, diese zuvor zu entschlichten, das
heißt das an den Fasern noch haftende Schlichtemittel zu
30 entfernen. Derartige Schlichtemittel sind vielfach auf den
Fasern vorhanden, um ihre anderweitige Verarbeitbarkeit zu
verbessern.

35

1 Auch bei der Verwendung von hygroskopischen Füllstoffpartikeln empfiehlt sich eine thermische Vorbehandlung zum Zweck der Trocknung. Auch läßt sich gegebenenfalls eine Ausglättung von Spaltprodukten erzielen. Mit einer thermischen Vor-

5 behandlung kann ferner eine Vergrößerung der Oberfläche der Füllstoffpartikel erreicht werden. Wenn hierzu beispielsweise Glimmer verwendet wird, so wird sich dieser unter Wärmeeinwirkung entsprechend aufspalten, was zu einer Ver-

10 größerung der Oberfläche führt.

10

Wenn Füllstoffpartikel aus Metall, Glas oder keramischem Material verwendet werden, kann es erfindungsgemäß vorteilhaft sein, die Füllstoffpartikel vor dem Beschichten durch Ätzen beispielsweise mit Fluorwasserstoff-Säure aufzurauen.

15 Hierdurch läßt sich die Oberfläche der Füllstoffpartikel aktivieren und vergrößern.

20

Weiterhin kann es erfindungsgemäß vorteilhaft sein, wenn Füllstoffpartikel mit schlechten Hafteigenschaften vor dem Beschichten mit dem Haftvermittler mit einer Grundierung versehen werden, beispielsweise auf der Basis metallorganischer Verbindungen. Vorteilhaft ist auch die Verwendung handelsüblicher Fluorkunststofflacke oder -dispersionen, die bereits geeignete Grundierungsmittel enthalten.

25

Nachfolgend werden zur Erläuterung der Erfindung zwei Ausführungsbeispiele beschrieben.

Ausführungsbeispiel 1

30

a) Kurzglasfasern aus E-Glas mit einem Faserdurchmesser von ca. 15 μm und Verhältnis Länge : Durchmesser von ca. 1 : 100 bei einer Temperatur von 450 °C über 12 h thermisch entschlichten.

35

- 1 b) Ätzen der Glasfasern in 40%iger Fluorwasserstoffsäure
bei 40 °C ca. 18 min.
- c) Spülen der Glasfasern unter fließendem Wasser.
- 5 d) 2. Spülgang mit entsalztem Wasser.
- e) Verdünnen handelsüblicher FEP-Dispersion auf einen Fest-
stoffgehalt von 10 % mit entsalztem Wasser.
- 10 f) Einbringen der verdünnten FEP-Dispersion und der ge-
ätzt und gespülten Glasfaser in einem Taumelmischer.
Mischzeit ca. 12 min.
- 15 g) Abfiltern des Wassers.
- h) Trocknen der Mischung im Wärmeschrank bei 120 °C über
6 h. Abkühlen im Exsikkator.
- 20 i) Auflockern der FEP-getränkten Glasfasern im Wirbelmischer
1 min. bei 1400 min⁻¹.
- j) Einbringen der getränkten und getrockneten Glasfasern
in PTFE-Pulver in einem Wirbelmischer. Der Glasfaser-
25 Anteil an der Gesamtmischung beträgt dabei 15 Massen-%.
- k) Herstellen eines Probekörpers durch Pressen und Sintern.
- l) Bestimmung physikalischer Eigenschaften des Probekörpers
30 im Vergleich zu einem parallel gefertigten Probestab aus
einem handelsüblichen PTFE-Compound mit 15 % Glasfasern.
- 35

1 Es zeigt sich, daß die Werte folgender Eigenschaften

- Reißfestigkeit
- Reißdehnung
- 5 - Streckgrenze
- Dehnung an der Streckgrenze
- Biege-E-Modul
- Zug-E-Modul
- Deformation unter Last
- 10 - Kugeldruckhärte

für das erfindungsgemäß hergestellte Halbzeug um jeweils 60 - 180 % günstiger liegen als bei dem Halbzeug, das aus handelsüblichem PTFE-Compound hergestellt wurde.

15

Ausführungsbeispiel 2

Glaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 40 μm werden behandelt wie in Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß nach dem zweiten Spülgang (Punkt d) die Glaskugeln mit einer Grundierung auf Basis einer metallorganischen Verbindung behandelt werden (im Tauchverfahren) und daß anstelle der FEP-Dispersion (Punkt e) eine PFA-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 Massen-% verwendet wird.

25

Die mechanischen Festigkeitseigenschaften liegen hier um 120 - 250 % günstiger als bei einem handelsüblichen PTFE-Compound mit 15 % Glaskugeln.

30

35

1

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes aus Poly-
tetrafluoräthylen und aus in diesem eingelagerten Füll-
stoffpartikeln, die vor der Einlagerung mit einem als
10 Haftvermittler dienenden, in der Schmelze relativ niedrig
viskosen und/oder polaren Fluorkunststoff beschichtet
werden,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Haftvermittler Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA),
15 Tetrafluoräthylen-Perfluorpropylen-Copolymer (FEP) oder
ein Gemisch aus diesen Substanzen verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß der Haftvermittler in Form einer Dispersion oder
eines Lackes vorliegt, in dem die Füllstoffpartikel ge-
tränkt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß die getränkten Füllstoffpartikel getrocknet und in
Pulverform dem ebenfalls in Pulverform vorliegenden
Polytetrafluoräthylen beigegeben werden.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Füllstoffpartikel vor dem Beschichten einer ther-
mischen Vorbehandlung unterzogen werden.

35

1 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß Füllstoffpartikel aus Metall, Glas oder keramischem
5 Material vor dem Beschichten durch Ätzen aufgerauht wer-
den.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß Füllstoffpartikel mit schlechten Hafteigenschaften
10 vor dem Beschichten mit dem Haftvermittler mit einer
Grundierung versehen werden.

15

20

25

30

35